



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 24 018 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/30
C 07 C 67/03
// (B01J 31/02,
103:10)

②1 Aktenzeichen: 197 24 018.6
②2 Anmeldetag: 6. 6. 97
④3 Offenlegungstag: 10. 12. 98

DE 197 24 018 A 1

⑦1 Anmelder:
UIC GmbH, 63755 Alzenau, DE

⑦4 Vertreter:
Leineweber, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 50859 Köln

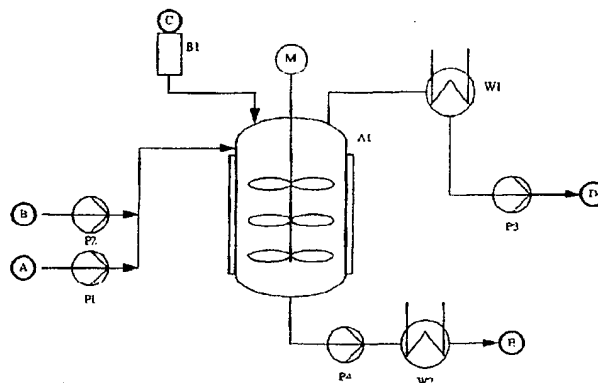
⑦2 Erfinder:
Fischer, Willi, 63500 Seligenstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Glycerin-Monofettsäuren

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Glycerin-Monofettsäureester; um Nachteile der traditionellen Herstellverfahren zu vermeiden, wird vorgeschlagen, daß Fettsäureester einwertiger Alkohole und Glycerin durch Glycerolyse in Glycerin-Monofettsäureester überführt werden.



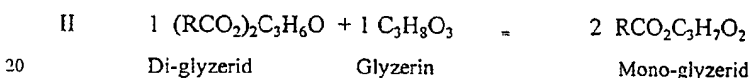
DE 197 24 018 A 1

Beschreibung

Diese Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycerin-Monofettsäureestern. Außerdem bezieht sich die Erfindung auf eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

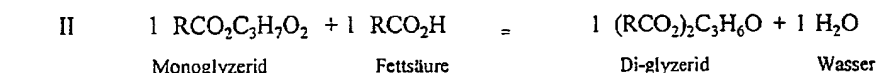
5 Glycerin-monoester mit Fettsäureketten-Zusammensetzung, wie sie in vegetabilen Ölen und Tierfetten vorkommen, werden in vielen Produkten, z. B. in Lebensmitteln als Emulgatoren eingesetzt. Sie werden seit Jahrzehnten im großtechnischen Maßstab hergestellt, und in der einschlägigen Literatur sind die benutzten Verfahren, die benötigten Apparaturen, Produktspezifikationen etc. sehr umfangreich beschrieben. Für die großtechnische Herstellung haben sich die Glycerolyse von Triglyceriden – Öle und Fette bestehen überwiegend aus Triglyceriden – und die Veresterung von Fettsäure besonders bewährt. Mehr als 90% der Weltproduktion werden nach einem dieser beiden Verfahren hergestellt.

Bei der Glycerolyse werden Öl oder Fett mit einem stöchiometrischen Überschuß an Glycerin und Katalysator unter Rühren erhitzt. Dabei findet folgende chemische Reaktion statt:



Die beiden Teilreaktionen laufen nicht vollständig ab. Daher findet man in dem Endprodukt Mono-, Di- und Triglyceride nebeneinander.

Bei der Veresterung geht man von Fettsäuren aus, die man wiederum mit einem stöchiometrischen Überschuß an Glycerin erhitzt. Dabei findet folgende chemische Reaktion statt:



Auch hier liegen nach Beendigung der Reaktion im Gemisch Mono- und Diglycerid vor.

Bedingt durch vorgegebene Qualitätsspezifikationen und abhängig von wirtschaftliche Kriterien sowie betriebsbedingter Gegebenheiten erhält man bei beiden Herstellverfahren nach Beendigung der Reaktion Gemische, die 50 – 60% an Monoglycerid enthalten. Nach einer entsprechenden Nachbehandlung werden solche Gemische als sog. Mono-Niederkonzentrat eingesetzt. Für viele Anwendungen benötigt man Emulgatoren bei denen der Gehalt an Monoglycerid bei 92–95% liegt. Dazu muß man das Niederkonzentrat im Feinvakuum in Kurzwegdestillatoren aufkonzentrieren. Das dabei als Nebenprodukt anfallende Di- und Triglycerid kann man bei der Reaktion wieder einsetzen.

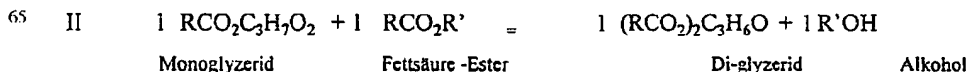
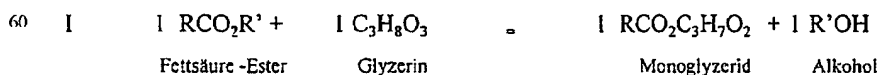
Beide traditionelle Herstellverfahren haben einige Nachteile. Zunächst werden bei beiden Verfahren Temperaturen oberhalb von 220°C benötigt. Bei diesen Temperaturen beginnt bereits eine Zersetzung des als Reaktionskomponente eingesetzten Glycerin und es kann sich Acrolein bilden, das giftige Eigenschaften hat und sorgfältig entfernt werden muß.

Die Glycerolyse hat den Nachteil, daß die Fettsäurezusammensetzung im Monoglycerid durch die Zusammensetzung in dem eingesetzten Fett oder Öl vorgegeben ist. Eine Änderung der Zusammensetzung durch Destillation ist nicht möglich, da Triglyceride eine weit über der Zersetzungstemperatur liegenden Siedepunkt haben.

Bei der Veresterung kann man durch Wahl der Fettsäuren gezielt zusammengesetzte Monoglyceride herstellen und damit einen Nachteil der Glycerolyse beseitigen. Prozeßmäßig ist die Veresterung jedoch schwieriger, da durch das bei der Reaktion freiwerdende Wasser das Reaktionsgemisch stark zum Schäumen neigt. Außerdem ist Herstellung von Fettsäuren definierter Zusammensetzung teuer und wird aus wirtschaftlichen Gründen nur dann durchgeführt, wenn bedingt durch die Anforderungen an das Endprodukt die Fettsäureverteilung nicht frei gewählt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die beschriebenen Nachteile zu beseitigen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß bei einem Verfahren der eingangs erwähnten Art Fettsäure-Ester einwertiger Alkohole als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Diese werden mit Glycerin umgeestert. Dabei finden folgende chemische Reaktionen statt:



Die Reaktion ist ebenfalls eine Glycerolyse und unterscheidet sich von der traditionellen Glycerolyse dadurch, daß ein anderer Ester eingesetzt wird. I ist die Hauptreaktion und führt direkt zu dem Monoglyzerid. Die Nebenreaktion gemäß II ist eine unerwünschte Reaktion, die die Ausbeute an Monoglyzerid verschlechtert. Aus wirtschaftlichen Gründen wird daher diese Reaktion gestoppt, wenn die Menge an Diglyzerid den im Endprodukt zulässigen Wert erreicht hat. Die dann noch verbleibende Menge an Einsatzester wird destillativ abgetrennt und wieder in der Reaktor zurück geführt. Das nach der Destillation verbleibende Bodenprodukt kann für manche Anwendungen direkt eingesetzt werden. Bei höheren Qualitätsansprüchen wird das Bodenprodukt noch einer Kurzwegdestillation im Feinvakuum unterworfen.

Die erfindungsgemäße Herstellung ist wirtschaftlich besonders attraktiv wenn man von Estern niedriger einwertiger Alkohole ausgeht. Im Idealfall setzt man Methylester ein, da das bei der Reaktion freiwerdende Methanol einen sehr niedrigen Siedepunkt hat und sofort in Dampförm aus dem Reaktor entweicht. In einem angeschlossenen Kondensator wird es kondensiert und kann wieder in den Vorprozeß rezirkuliert werden. Methylester fallen bei vielen oleochemischen Prozessen als Nebenprodukte an und sind daher ein besonders preiswertes Ausgangsmaterial. Beispielsweise können die Methylester, die bei der Isolierung von Vitamin E aus Soya-Öl oder bei der Konzentrierung von Karotin aus Palmöl anfallen, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gut verwertet werden.

Die Reaktionsbedingungen der erfindungsgemäßen Herstellmethode können je nach Einsatzzweck des Endproduktes, der apparativen Bedingungen, der Fahrweise und der Produktspezifikation in einem weiten Bereich variiert und an die Erfordernisse angepaßt werden. Die Reaktionstemperaturen sind jedoch immer niedriger als bei den bekannten Herstellverfahren, in jedem Fall unterhalb von 220°C. Vorteilhaft sind Temperaturen unterhalb von 200°C. Dadurch ist die Gefahr, daß das eingesetzte Glycerin thermisch geschädigt wird, beseitigt. Weiterhin haben die Fettsäureester niedriger Alkohole relativ niedrige Siedepunkte und können bei Bedarf vor der Umwandlung in Monoglyzerid destilliert werden. Dadurch können die bei der traditionellen Veresterung erzeugten "gezielten" Ester auch mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, jedoch preiswerter und mit geringerem technischen Aufwand hergestellt werden. Dies ist im Hinblick auf Herstellung von Monoglyzeridpulver ein weiterer Vorteil. Für die Einarbeitung der Pulver z. B. in Backmischungen mit modernen Dosiermaschinen werden sog. "gehärtete Monoglyzeride" benötigt. Dazu wird eine Hydrierung der Doppelbindungen in der Fettsäurekette gemacht. Trotzdem neigt das fertige Monoglyzeridpulver immer noch zum Klumpen wenn in dem Einsatzester Fettsäureketten mit C-zahlen von weniger als 16 enthalten sind. Diese Anteile können nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise vor der Reaktion "gestrippt" werden. Dadurch erhöht sich die Rieselfähigkeit erheblich und auch bei erhöhter Umgebungstemperatur arbeiten die Pulverdosiereinrichtungen störungsfrei. Die Strippung verbessert auch die Pulverherstellung selbst, bei der das flüssige Monoglyzerid in einem Sprühturm im Oberteil verdunstet wird. Den nach unten fallenden Tröpfchen strömt von unten ein kalter Luftstrom entgegen. Auch bei höheren Umgebungstemperaturen findet eine vollständige Erstarrung bei Einsatz gestrippter Fettsäureester statt, während bei ungestrippten Ausgangsmaterialien die Erstarrung erschwert ist.

Die erfindungsgemäße Glycerolyse kann entweder kontinuierlich in einem Durchlaufreaktor oder batchweise in ein oder mehreren Rührkesseln durchgeführt werden wie sie auch für die traditionelle Glycerolyse eingesetzt werden. Man muß jedoch zusätzlich einen gut dimensionierten Kondensator installieren, um den bei der Reaktion freiwerdenden einwertigen Alkohol vollständig zu kondensieren. Wenn man die batchweise Glycerolyse durchführt, füllt man beispielsweise 3 Gewichtsteile Methylester mit 2 Gewichtsteilen wasserfreiem Glycerin und 0,2% Natriummethylat bezogen auf die Mischung in den Rührkessel. Natriummethylat dient hier als Katalysator. Es können auch andere Katalysatoren, wie sie von traditionellen Monoglyzerid-Herstellverfahren bekannt sind, eingesetzt werden. Vorzugsweise sind das Chemikalien, die ein Element der 1. und 2. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten.

Die Mischung wird unter Rühren erhitzt. Unterhalb von 190°C setzt bereits die Reaktion ein und am Kondensatorablauf fällt Methanol an. Wenn noch wenig Einsatzmaterial umgesetzt ist, findet man in der Mischung fast kein Diglyzerid. Mit steigender Umsetzung nimmt der Anteil an Diglyzerid zu. Wenn das Verhältnis von Monoglyzerid zu Diglyzerid einen oberen Grenzwert erreicht, bricht man die Reaktion ab, indem man die Mischung sehr schnell abkühlt. Anschließend destilliert man den noch nicht umgesetzten Methylester und das überschüssige Glycerin ab und erhält ein Monoglyzeridkonzentrat, das man für manche Einsatzzwecke so direkt verwenden kann. Bei weitergehenden Qualitätsansprüchen wird das Gemisch noch einer Kurzwegdestillation unterzogen.

Weitere Vorteile und Einzelheiten sollen anhand einer in der Fig. 1 dargestellten Anlage zur Glycerolyse erläutert werden.

Zentraleinheit der dargestellten apparativen Anordnung ist der Reaktor A1, der mit einem Doppelmantel zur Beheizung und mit einem Rührwerk versehen ist, das von einem Getriebemotor M angetrieben wird.

Zu Beginn der Operation wird mit der Pumpe P1 der Einsatzester (a), z. B. Stearinsäuremethylester, und mit der Pumpe P2 wasserfreies Glycerin (b) in den Reaktor gepumpt. Das Verhältnis A:B wird vorteilhaft 3 : 2 gewählt. Nach dem Füllen wird das Rührwerk eingeschaltet und mit dem Aufheizen begonnen. Wenn die Mischung gut verteilt ist, wird aus dem Behälter B1 der Katalysator C zudosiert. Die Menge an Katalysator, beispielsweise Natriummethylat, beträgt vorteilhaft 0,2%, bezogen auf die Reaktorfüllung.

Nachdem die Mischung unter weiterem Rühren auf 190°C erhitzt wurde, hat die Reaktion bereits eingesetzt und am Kondensator W1 wird freigewordenes Methanol (D) kondensiert, das mit der Pumpe P3 ausgetragen wird. Je nach Reaktionsverlauf kann die Temperatur bis 205°C gesteigert werden. Von Zeit zu Zeit werden Proben genommen und analysiert. Abhängig von der festgelegten Endspezifikation wird die Reaktion durch schnelles Abkühlen gestoppt, wenn das Verhältnis Mono- zu Diglyzerid den zulässigen Grenzwert, z. B. 96 : 4 erreicht hat. Das fertige Gemisch (E) wird dann mit der Pumpe P4 ausgepumpt und kann anschließend in eine Destillationsanlage überführt werden, wo noch vorhandene Anteile der Ausgangsmaterialien – Methylester und Glycerin – abdestilliert werden. Bei weitergehenden Qualitätsansprüchen wird das Gemisch noch einer Kurzwegdestillation unterzogen.

Wenn das Produktgemisch nach der Reaktion zunächst zwischengelagert werden soll, wird es mit dem Quenchkühler W2 auf eine Temperatur kurz oberhalb der Erstarrungstemperatur gebracht.

1. Verfahren zur Herstellung von Glycerin-Monofettsäureester, **dadurch gekennzeichnet**, daß Fettsäureester einwertiger Alkohole und Glycerin durch Glyzerolyse in Glycerin-Monofettsäureester überführt werden.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäureester einwertiger Alkohole mit C-Zahlen von 1 bis 4 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Methylester eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgemisch ein Katalysator zugesetzt wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Katalysator eine chemische Verbindung ist, die ein Element der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgemisch Glycerin in stöchiometrischen Überschuß zugesetzt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen unterhalb 220°C, vorzugsweise unterhalb von 200°C durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine nicht vollständige Umsetzung des eingesetzten Fettsäureesters einwertiger Alkohole stattfindet, und der überschüssige Ausgangsester anschließend durch Destillation aus dem Gemisch entfernt wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion durch schnelles Abkühlen gestoppt wird, wenn sich die im Endprodukt maximal zulässige Menge an Diglyzerid gebildet hat.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäureester einwertiger Alkohole, die vollständig oder teilweise aus Ölen oder Fetten wie z. B. Soja-, Sonnenblumen-, Palmöl, Rinderschmalz, Rindertalg sowie Fraktionen der vorgenannten Ausgangsmaterialien hergestellt wurden, eingesetzt werden.
- 25 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureester einwertiger Alkohole entweder "ungehärtet" eingesetzt oder durch Hydrierung vor der Glyzerolyse zusätzlich gehärtet werden.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäureester einwertiger Alkohole entweder entsprechend der Fettsäurezusammensetzung des Ausgangsmaterials eingesetzt werden oder vor der Glyzerolyse durch Strippung in ihrer Zusammensetzung verändert werden.
- 30 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einen Reaktorsystem durchgeführt wird, das mit einem Kondensator (W1) ausgerüstet ist, in dem der bei der Reaktion freiwerdende Alkohol kondensiert und in vorgeschaltete Prozeßstufen rezirkuliert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13 und anderen vorgenannten Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion batchweise in einem oder mehreren Rührkesseln (A1) durchgeführt wird.
- 35 15. Verfahren nach Anspruch 13 und anderen vorgenannten Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion kontinuierlich in einem mit Mischererelementen ausgerüsteten Durchlaufreaktor durchgeführt wird.
16. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen oder mehrere Rührkessel (A1) sowie einen Kondensator (W1) für den bei der Reaktion freiwerdenden Alkohol umfaßt.
- 40 17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen mit Mischererelementen ausgerüsteten Durchlaufreaktor sowie einen Kondensator (W1) für den bei der Reaktion freiwerdenden Alkohol umfaßt.
18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß dem/den Rührkesseln (A1) oder dem Durchlaufreaktor eine Destillationsanlage nachgeschaltet ist.
- 45 19. Vorrichtung nach Anspruch 16, 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß dem/den Rührkesseln (A1) oder dem Durchlaufreaktor ein Quenchkühler (W2) nachgeschaltet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

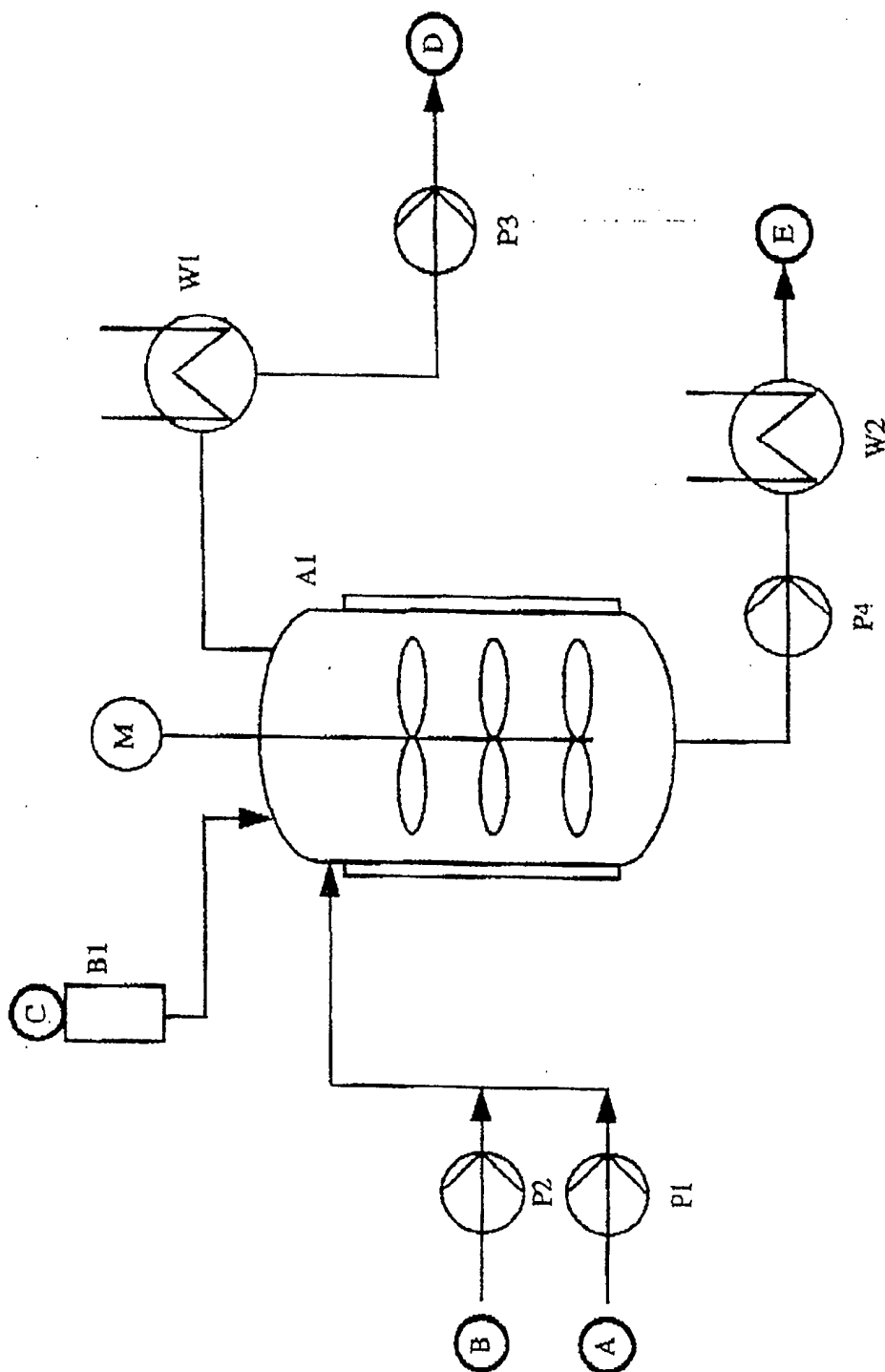


Fig. 1